



## AUSLEGESCHRIFT

1 194 828

Int. Cl.:

C 01 b

Deutsche Kl.: 12 i - 33/26

Nummer: 1 194 828

Aktenzeichen: U 8802 IV a/12 i

Anmeldetag: 21. März 1962

Auslegetag: 16. Juni 1965

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Adsorptionsmitteln, nämlich von synthetischen, kristallinen, stickstoffhaltigen zeolithischen Aluminosilicaten und ihren Derivaten.

Mit dem Ausdruck »Zeolith« bezeichnet man ganz allgemein eine Gruppe von starren, dreidimensionalen kristallinen hydratisierten Metallaluminosilicaten, die zum Teil in der Natur vorkommen und zum Teil bereits synthetisch hergestellt worden sind. Die synthetischen Zeolithe gemäß der Erfindung unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften von natürlichen Zeolithen und anderen synthetischen Zeolithen. Der Einfachheit halber und zur Unterscheidung werden die synthetischen Zeolithe gemäß der Erfindung nachstehend als Zeolith N-A, Zeolith N-X, Zeolith N-Y und Zeolith N-B bezeichnet, wobei der Buchstabe »N« ein Ammoniumkation oder substituiertes Alkylammoniumkation, z. B. ein Tetramethylammoniumion, und niedere Derivate desselben bedeutet, während mit den Buchstaben A, X, Y und B verschiedene Typen von Zeolithstrukturen bezeichnet sind, die das Tetramethylammoniumkation oder dessen Derivat enthalten.

Kristalline Zeolithe bestehen strukturmäßig grundlegend aus einem offenen, dreidimensionalen Gitterwerk von  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern. Die Tetraeder sind über Sauerstoffatome vernetzt, so daß das Verhältnis von Sauerstoffatomen zur Summe der Aluminium- und Siliciumatome gleich 2 ist, oder  $\text{O}(\text{Al} + \text{Si}) = 2$ . Die negative Elektrovalenz der Aluminium enthaltenden Tetraeder ist in üblicher Weise durch Einbeziehung von Alkali- oder Erdalkalitionen in den Kristall im Verhältnis von  $2 \text{ Al} / (2 \text{ Na}, 2 \text{ K}, 2 \text{ Li}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr usw.}) = 1$  abgesättigt. Ferner wurde festgestellt, daß bei einigen Zeolithen ein Metallkation durch Ionenaustausch gegen ein anderes Metallkation ausgetauscht werden kann. Demzufolge werden kristalline Zeolithe häufig auch als Ionenaustauscher verwendet.

Es ist ferner bekannt, daß die Kristallstruktur von Zeolithen Zwischenräume von molekularen Abmessungen enthält. Diese Zwischenräume sind gewöhnlich durch Wassermoleküle besetzt. Unter entsprechenden Bedingungen, nämlich nach wenigstens teilweiser Entwässerung, können diese Zeolithe als wirksame Adsorbentien verwendet werden, wobei Adsorbatmoleküle in den Hohlräumen zurückgehalten werden. Den Zugang zu diesen Kanälen bilden Poren in der Kristallstruktur. Diese Öffnungen begrenzen die Größe und Form der Moleküle, die adsorbiert werden können. Daher ist eine Trennung von Gemischen verschiedener Molekülarten nach ihren Ab-

Verfahren zur Herstellung von synthetischen stickstoffhaltigen kristallinen Zeolithen

Anmelder:

Union Carbide Corporation, New York, N.Y.  
(V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald,  
Dr.-Ing. Th. Meyer  
und Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F. Fues,  
Patentanwälte, Köln 1, Deichmannhaus

Als Erfinder benannt:

Richard Maling Barrer, London;  
Patrick John Denny, Birkenhead, Cheshire  
(Großbritannien);  
Edith Marie Flanigen, Buffalo, N.Y. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 22. März 1961 (97 474) --

## 2

messungen möglich, wobei bestimmte Moleküle durch den aktivierten Zeolith adsorbiert werden, während andere abgewiesen werden. Diese charakteristische Eigenschaft vieler kristalliner Zeolithe führte zu ihrer Bezeichnung als »Molekularsiebe«. Neben der Molekülgröße und -form können noch andere Faktoren die selektive Adsorption bestimmter Moleküle durch Molekularsiebe beeinflussen. Zu diesen Faktoren gehören die Polarisierbarkeit und Polarität der Adsorbatmoleküle, der Grad, in dem organische Adsorbate ungesättigt sind, die Größe und das Polarisationsvermögen des Zwischenraumkations, die Anwesenheit von Adsorbatmolekülen in den Zwischenräumen und der Hydratisierungsgrad des Zeoliths.

Es sind bereits eine Reihe synthetischer kristalliner Zeolithe hergestellt worden. Sie unterscheiden sich voneinander und von natürlichen Zeolithen in ihrer Zusammensetzung, Kristallstruktur, ihrem Adsorptionsvermögen und in anderen Eigenschaften. Eine geeignete Methode zur Unterscheidung dieser Verbindungen ist beispielsweise die Auswertung ihrer Röntgenstrahlenbeugungsbilder und der Vergleich des Verhältnisses von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxyd innerhalb der Kristallstruktur. Das Vorhandensein

509 580/336

einer Reihe von Zeolithen mit ähnlichen, aber unterscheidbaren Eigenschaften ermöglicht in vorteilhafter Weise die Wahl eines bestimmten Zeoliths mit optimalen Eigenschaften für einen bestimmten Zweck.

Hauptgegenstand der Erfindung ist ein einfaches und wirksames Verfahren zur Herstellung von neuen synthetischen, kristallinen Zeolithen vom Typ der Molekularsiebe mit vorteilhaften Ionenaustausch- und Adsorptionseigenschaften.

Bisher wurde angenommen, daß der elektrovalente Ausgleichswert innerhalb des Gitterwerks von Siliciumdioxid- und Aluminiumoxydtetraedern während der Synthese nur erreichbar sei, wenn im Gemisch der Reaktionsteilnehmer eine wesentliche Menge von Metallkationen, wie Natrium, anwesend sind. Wenn einmal das Metallkation in das Reaktionsteilnehmergemisch einbezogen und die Synthesereaktion zum Abschluß gekommen war, konnten die Metallionen, die die Kationenplätze des Kristalls einnehmen, durch die verschiedensten anderen Metallkationen unter Anwendung von Ionenaustauschverfahren ersetzt werden. Erstmals in der Geschichte der synthetischen Zeolithe gelang dem Erfinder die Herstellung von kristallinen Zeolithen, die ein anderes Kation an Stelle von Natrium oder sonstigen Metallkationen in erheblicher Menge enthalten. Der unmittelbare Einbau von anderen Kationen an Stelle von Metallkationen in das Kristallgitter in hohen Konzentrationen während der Synthese ist bisher noch nicht erreicht worden. Ein Ersatz konnte in einigen Fällen erreicht werden, indem das kristalline Produkt Ionenaustauschverfahren unterworfen wurde.

Beim neuen Verfahren gemäß der Erfindung werden zeolithische Molekularsiebe in Form von stickstoffhaltigen Aluminosilikaten hergestellt. Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erhitzt man geeignete wäßrige Reaktionsteilnehmergemische, die zur Herstellung der Zeolithe N-A, N-X und N-Y Tetramethylammoniumhydroxyd ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>NOH und zur Herstellung von Zeolith N-B Ammonium, Tetramethylammonium oder niedere Derivate von Tetramethylammoniumhydroxyd, z. B.  $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  und  $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , enthalten, und entsprechende Gemische der Oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  auf Temperaturen, die im Falle der erstgenannten Zeolithe zwischen 25 und 150°C und im Falle des zuletzt genannten Zeoliths zwischen 200 und 300°C liegen. Auch andere lösliche alkylsubstituierte oder teilweise substituierte Derivate von Ammoniumhydroxyd, wie Tetraäthylammoniumhydroxyd, können zur Einführung der jeweiligen Stickstoffkationen in das Reaktionsteilnehmergemisch verwendet werden. Bei Zeolithen, wie N-X und N-Y, ist durch die offenere Struktur der Einbau von größeren alkylsubstituierten Derivaten von Ammoniumhydroxyd, wie Tetrapropylammoniumhydroxyd und Tetrabutylammoniumhydroxyd, während der Synthese möglich. Dieses Gemisch wird in einen geschlossenen Behälter gegeben, der gewöhnlich aus Metall oder Glas besteht. Die Synthesereaktion wird also unter dem Eigendruck durchgeführt. Zur Erzielung der besten Ergebnisse wird die Kristallisation bei der Herstellung der stickstoffhaltigen Zeolithe N-A, N-X und N-Y bei einer Temperatur von ungefähr 100°C durchgeführt, wobei Normaldruck oder zumindest der Druck angewendet wird, der dem Dampfdruck des mit dem Reaktionsteilnehmergemisch bei höherer Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Wassers entspricht. Jede beliebige

geeignete Heizvorrichtung, z. B. ein Ofen, Sandbad, Ölbad oder ummantelter Autoklav, kann verwendet werden. Es wird so lange erhitzt, bis sich der gewünschte kristalline Zeolith gebildet hat. Die Zeolithkristalle werden dann abfiltriert und gewaschen, um sie von der Mutterlauge zu trennen. Die Zeolithkristalle sind vorzugsweise mit destilliertem Wasser so lange zu waschen, bis das ablaufende Waschwasser bei Erreichen des Gleichgewichts mit dem Produkt einen pH-Wert von 9 bis 11 hat. Auch andere Zeolitharten können nach den Lehren der Erfindung hergestellt werden.

Bei der Herstellung der Zeolithe N-A, N-X und N-Y erfordern Kristallisationstemperaturen unter 25°C äußerst lange Kristallisationszeiten. Oberhalb von 150°C werden neben den gewünschten Zeolithen N-A, N-X oder N-Y oder an ihrer Stelle andere kristalline Aluminosilikate in erheblichen Mengen gebildet.

Bei der Herstellung von zeolithischen stickstoffhaltigen Aluminosilikaten gemäß der Erfindung werden die Reaktionsteilnehmer in wäßrigen Gemischen vereinigt, deren Zusammensetzung, zweckmäßig in Molverhältnissen der Oxyde ausgedrückt, für den allgemeinen Fall wie folgt festgelegt ist:

$$\begin{aligned} \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= a \\ \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= b \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= c \end{aligned}$$

Hierbei bedeutet R Ammonium, ein alkylsubstituiertes oder teilweise substituiertes Derivat von Ammonium, während die Werte von  $a$ ,  $b$  und  $c$  die wichtigen bestimmenden Größen für die Herstellung des gewünschten Zeolithtyps sind. Die Zusammensetzung des eingesetzten Reaktionsteilnehmergemisches ist entscheidend.

Zur Herstellung von Tetramethylammoniumzeolith N-A können Reaktionsgemische verwendet werden, deren Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde, innerhalb des folgenden Bereichs liegt:

$$\begin{aligned} \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,5 \text{ bis } 3,5 \\ \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= >4 \text{ bis } 10 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 170 \text{ bis } 460 \end{aligned}$$

wobei R das Tetramethylammoniumion ist. Zeolith N-A wurde auch aus Reaktionsteilnehmergemischen kristallisiert, in denen das Molverhältnis  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu 14 betrug. Bevorzugt wird folgender Bereich für die Zusammensetzung des Reaktionsteilnehmergemisches:

$$\begin{aligned} \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 3 \text{ bis } 3,5 \\ \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= \text{etwa } 10 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= \text{etwa } 200 \end{aligned}$$

Zur Herstellung von Tetramethylammoniumzeolith N-X können Reaktionsteilnehmergemische verwendet werden, deren Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde, innerhalb des folgenden Bereichs liegt:

$$\begin{aligned} \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,5 \text{ bis } 4,2 \\ \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 2 \text{ bis } 3 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 120 \text{ bis } 330 \end{aligned}$$

Hierbei bedeutet R das Tetramethylammoniumion. Zeolith N-X wurde auch aus Reaktionsteilnehmergemischen kristallisiert, in denen das Molverhältnis  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu 6,3 betrug. Bevorzugt wird folgender

Bereich für die Zusammensetzung des eingesetzten Reaktionsteilnehmergemisches:

$$\begin{aligned} R_2O/Al_2O_3 &= \text{etwa } 4 \\ SiO_2/Al_2O_3 &= \text{etwa } 3 \\ H_2O/Al_2O_3 &= \text{etwa } 200 \end{aligned}$$

Für die Herstellung von Tetramethylammoniumzeolith N-Y können Reaktionsteilnehmergemische verwendet werden, deren Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde, innerhalb des folgenden Bereichs liegt:

$$\begin{aligned} R_2O/Al_2O_3 &= 1,5 \text{ bis } 2,5 \\ SiO_2/Al_2O_3 &= >3 \text{ bis } <4 \\ H_2O/Al_2O_3 &= 120 \text{ bis } 330 \end{aligned}$$

Hierbei bedeutet R das Tetramethylammoniumion. Bevorzugt wird folgender Bereich:

$$\begin{aligned} R_2O/Al_2O_3 &= \text{etwa } 2,5 \\ SiO_2/Al_2O_3 &= \text{etwa } 3,5 \\ H_2O/Al_2O_3 &= \text{etwa } 300 \end{aligned}$$

Bei der Herstellung von Alkylammoniumzeolith N-B können Reaktionsteilnehmergemische verwendet werden, deren in Molverhältnissen der Oxyde ausgedrückte Zusammensetzung innerhalb der folgenden Bereiche liegt:

	Bereich 1	Bereich 2
$R_2O/Al_2O_3$ .....	etwa 1,5	etwa 1,5
$SiO_2/Al_2O_3$ .....	etwa 6	2 bis 6
$H_2O/Al_2O_3$ .....	120 bis 460	120 bis 460

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Tabelle I

Versuch Nr.	Temperatur °C	Digerierungszeit Tage	Reaktionsgefäß	Gewichtsprozent $Na_2O$ im $SiO_2$ -liefernden Material	% N-A
1	100	3	Weiches Glas*	0,5 bis 1,0	100
2	100	6	Korrosionsbeständiger Stahl	0,5 bis 1,0	50
3	100	77	Korrosionsbeständiger Stahl	<0,01	0

\* Eine zusätzliche vergleichbare  $Na_2O$ -Menge wurde durch das aus weichem Glas bestehende Reaktionsgefäß abgegeben.

Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß durch geringe Natriummengen die Zeit, in der die Kristallisation stattfindet, stark verkürzt wird.

Das Reaktionsteilnehmergemisch von Versuch 3 ergab schließlich kristallines Zeolith N-A-Material. Innerhalb des Temperaturbereichs von 100 bis 150°C kommen Kristallisationszeiten von 3 bis 8 Tagen in Frage.

Die Zusammensetzung von stickstoffhaltigen kristallinen Zeolithen kann stöchiometrisch in Mol der Oxyde wie folgt ausgedrückt werden:

$$1,0 \pm 0,1 R_{2/n}O : Al_2O_3 : Z SiO_2 : y H_2O$$

Hierin bedeutet R ein Ammonium- oder Alkylammoniumkation,  $n$  die Wertigkeit von R, Z die Siliciumdioxymenge in Mol und  $y$  die Molmenge des Wassers, die gewöhnlich zwischen 0 und 7 liegt.

Wenn Natrium- oder andere Alkaliionen in den zur Herstellung der erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen

Hierbei bedeutet R das Trimethylammoniumion für den Bereich 1 und das Dimethylammoniumion für den Bereich 2. Beim bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Zeolith N-B ist R das Dimethylammoniumion.

Es wurde festgestellt, daß geringe Mengen von Alkaliionen im Reaktionsteilnehmergemisch für die Herstellung von stickstoffhaltigen Zeolithen nach dem Verfahren gemäß der Erfindung vorteilhaft sind, daß jedoch hierbei der Prozentsatz an Alkaliionen nicht hoch sein muß. Die Anwesenheit von Alkaliionen in geringen Mengen verkürzt stark die Zeit, die zur Bildung kristalliner Zeolithe gemäß der Erfindung erforderlich ist. Dies wurde durch folgende Versuche bestätigt:

1. Herstellung von Zeolith N-A in einem Reaktionsgefäß aus weichem Glas unter Verwendung eines kolloiden Kieselsäuresols, das 29,0 bis 30,0 Gewichtsprozent Siliciumdioxid und mehrere zehntel Gewichtsprozent  $Na_2O$  enthielt, als Quelle des Siliciumdioxids.
2. Herstellung von Zeolith N-A in einem Reaktionsgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl unter Verwendung des gleichen Siliciumdioxid liefernden Materials wie in 1.
3. Verwendung eines Reaktionsgefäßes aus korrosionsbeständigem Stahl, jedoch unter Verwendung eines ammoniumstabilisierten Ausgangsmaterials für Siliciumdioxid, das weniger als 0,01 Gewichtsprozent  $Na_2O$  enthielt.

Zeolithe verwendeten Reaktionsteilnehmergemischen anwesend sind, kann die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen kristallinen Zeolithe in Mol der Oxyde wie folgt ausgedrückt werden:

$$1,0 \pm 0,1 [(1-x) R_2O + M_2O] : Al_2O_3 : Z SiO_2 : y H_2O$$

Hierin bedeutet R ein Ammonium- oder Alkylammoniumkation, M das Alkalikation, vorzugsweise Natrium,  $x$  die Fraktion des Alkaliions im Kristall, — dieser Wert liegt unter 1—, Z die Anzahl der Mol Siliciumdioxid und  $y$  die Anzahl der Mol Wasser, die gewöhnlich 0 bis 7 beträgt.

Die Zusammensetzung von Tetramethylammoniumzeolith N-A kann wie folgt dargestellt werden:

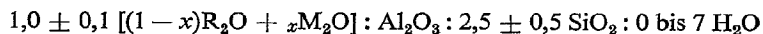
$$1,0 \pm 0,1 R_2O : Al_2O_3 : 4,25 \pm 1,75 SiO_2 : 0 \text{ bis } 7 H_2O$$

Hierbei bedeutet R das Tetramethylammoniumkation. Wenn das Alkaliion anwesend ist, kann die Zusammensetzung wie folgt ausgedrückt werden:

$$1,0 \pm 0,1 [(1-x)R_2O + xM_2O] : Al_2O_3 : 4,25 \pm 1,75 SiO_2 : 0 \text{ bis } 7 H_2O$$

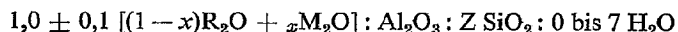
Hierbei ist R das Alkaliion, vorzugsweise Natrium, während  $x$  den Bruchteil des Alkaliions von M innerhalb der Kristallstruktur bedeutet und zwischen 0 und etwa 0,9 liegen kann. Gewöhnlich liegt  $x$  zwischen 0 und etwa 0,5.

Die allgemeine Formel für die Produktzusammensetzung von Tetramethylammoniumzeolith N-X kann wie folgt geschrieben werden:



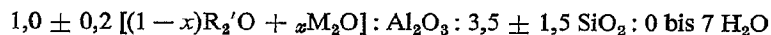
wobei R das Tetramethylammoniumkation darstellt und M und  $x$  die genannten Bedeutungen haben.

Die allgemeine Formel für die Produktzusammensetzung von Tetramethylammoniumzeolith N-Y kann wie folgt geschrieben werden:



Hierbei bedeutet R das Tetramethylammoniumkation, Z die Mol  $SiO_2$  — die Werte von Z liegen über 3 bis 6 —, während M und  $x$  die genannten Bedeutungen haben.

Die allgemeine Formel für die Produktzusammensetzung des stickstoffhaltigen Zeoliths N-B kann wie folgt geschrieben werden:



Hierbei bedeutet R Ammonium, Tetramethylammonium oder niedere Derivate von Tetramethylammonium, wie Mono-, Di- und Trimethylammoniumhydroxyd, während M und  $x$  die bereits genannten Bedeutungen haben.

Der Maximalwert von  $x$  für die stickstoffhaltigen Zeolithe ist durch die Begrenzung bestimmt, daß definitionsgemäß die Mindestzahl von Alkylammo-

niumkationen pro Elementarzelle, die den kleinsten, sich periodisch wiederholenden Bereich des Kristallgitters darstellt, 1 ist. An Hand dieser Begrenzung, der Zusammensetzung der Elementarzelle und der Kationendichte der Struktur des jeweiligen stickstoffhaltigen Zeoliths läßt sich der Maximalwert von  $x$  berechnen. Diese Berechnung ist nachstehend für Zeolith N-A durchgeführt.

I	II	III	IV	V	VI	Maximalwert von $x$
Stickstoffhaltiger Zeolith	Stöchiometrische Zusammensetzung in Verhältnissen der Oxyde, wasserfrei	Zusammensetzung* der wasserfreien Elementarzelle	Gesamtzahl der Kationen/Elementarzelle	Zahl der Alkylammoniumkationen/Elementarzelle	Zahl der Alkalimetallkationen/Elementarzelle	Spalte VI Spalte IV
N-A	$Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5 SiO_2$	$[Me]_{11}[AlO_2] [SiO]_{13}$	11	1	10	0,91
	$Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6,0 SiO_2$	$[Me]_{16}[AlO_2]_{16}[SiO_2]_{18}$	6	1	5	0,83

\* Me = einwertiges Kation.

Aus den vorstehenden Werten ist ersichtlich, daß der Maximalwert von  $x$  für alle stickstoffhaltigen Zeolitharten beim Mindestmolverhältnis von  $SiO_2/Al_2O_3$ , das der maximalen Kationendichte entspricht, erhalten wird. Die Maximalwerte von  $x$ , die für mehrere andere stickstoffhaltige Zeolithe nach dieser Methode ermittelt wurden, sind nachstehend angegeben:

Stickstoffhaltiger Zeolith	Maximal von $x$
N-X	0,99
N-Y	0,99
N-B	0,8

In den folgenden Tabellen A bis F sind die Röntgenbeugungsbilder für die verschiedenen erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Zeolithe angegeben. Eine Reihe dieser Tabellen, nämlich A, B, D und F, betreffen das allgemeine Röntgenbeugungsbild eines bestimmten Zeoliths, während die restlichen Tabellen Produkte bestimmter Beispiele identifizieren.

Die Röntgenbeugungsbilder wurden nach üblichen Methoden aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente das  $K\alpha$ -Dublett von Kupfer. Für die in den Tabellen A, B, C, D und E aufgeführten Beugungsbilder wurde ein Geigerzählerspektrometer mit Schreiber verwendet.

Die Spitzenhöhen I wurden vom Registrierstreifen des Spektrometers abgelesen. Hieraus wurden die relativen Intensitäten,  $100 \cdot I/I_{max}$ , wobei  $I_{max}$  die Intensität der stärksten Linie oder Spitze ist, und  $d(A)$ , der Zwischenebenenabstand in Å, bestimmt.

In Tabelle F und Beispiel I wurde das Beugungsbild mit einer Röntgenstrahlen-Filmkamera aufgenommen. Die Filmtechnik mißt sowohl die Abstände  $d$  als auch die Intensitäten von Natur aus etwas weniger genau als die Geigerzähler-Spektrometermethode. Die jeweils angewendete Aufnahmemethode und/oder Apparatur, die Feuchtigkeit, die Temperatur, die Orientierung der Pulverkristalle und ihre Größe sowie andere Variablen, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Röntgenstrahlenkristallographie oder -beugung bekannt sind, können gewisse geringfügige Schwankungen in den Intensitäten und Positionen der Linien hervorrufen.

Obwohl der hier beschriebene Zeolith N-A strukturell eine gewisse Ähnlichkeit mit der synthetisierten Form oder Natriumform von Zeolith A ( $Na_2A$ ) hat, der in der deutschen Patentschrift 1 038 017 beschrieben ist, kann man ihn von Zeolith  $Na_2A$  und anderen Zeolithen und Silikaten unter anderem durch Unterschiede im Röntgenstrahlenbeugungsbild, in der chemischen Zusammensetzung, in den Ionenaustauschereigenschaften und Adsorptionseigenschaften unterscheiden. Das Röntgenstrahlenbeugungsbild von Zeo-

lith N-A ist in Tabelle A angegeben. Aus einem Vergleich der Tabelle A in der vorliegenden Beschreibung mit Tabelle A in der deutschen Patentschrift 1 038 017 ergeben sich wesentliche Unterschiede zwischen den Abständen  $d$ , den relativen Intensitäten und der Elementarzellengröße von Zeolith N-A und Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$ . Beispielsweise hat die Konstante  $a_0$  der kubischen Elementarzelle bei Zeolith N-A einen Wert von 12,12 Å und bei Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$  einen Wert von 12,32 Å.

Wichtig sind ferner die deutlichen Unterschiede in den Molverhältnissen von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxyd zwischen Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$  und Zeolith N-A gemäß der Erfindung. Bei Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$  schwankt es von 1,35 bis 2,35. Bei der synthetisierten Form beträgt es gewöhnlich 2. Für den erfindungsgemäßen kristallinen Zeolith N-A liegt es zwischen 2,5 und 6,0. Es gelang erstmalig die Herstellung eines kristallinen Zeoliths mit hohem Kieselsäuregehalt, der mit Zeolith A eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit hat. Der hohe Kieselsäuregehalt von Zeolith N-A ergibt eine wesentlich höhere strukturelle Stabilität gegenüber dem an Kieselsäure ärmeren Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$ .

Neben den vorstehend erwähnten Unterschieden im Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  unterscheidet sich Zeolith N-A von Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$  nach der Art der Kationen, wie sich aus der allgemeinen Formel für die Produktzusammensetzung von Tetramethylammoniumzeolith N-A ergibt. Wichtig ist die Feststellung, daß eine Tetramethylammoniumform von Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$  nach einer der bekannten Ionenaustauschmethoden nicht hergestellt werden kann, da der Radius des Tetramethylammoniums zu groß ist, als daß das Ion in die Poren in der Struktur von Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$  eintreten könnte. Dies wird durch das folgende Beispiel veranschaulicht, bei dem Zeolith  $\text{Na}_2\text{A}$  nach der üblichen Ionenaustauschmethode mit einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Salzes des austauschenden Ions behandelt wurde. Natriumzeolith A wurde mehrmals mit je 1 l 1 N-Tetramethylammoniumbromidlösung behandelt, mit destilliertem Wasser gewaschen, bis er frei von Bromidionen war, und auf Stickstoffgehalt analysiert. Das Produkt enthielt weniger als 0,1 Gewichtsprozent N. Hieraus geht hervor, daß praktisch kein Austausch gegen das Tetramethylammoniumion stattgefunden hatte.

Das  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Kation ist größer als die Poren in Zeolith N-A. Wenn also dieses Kation durch das Syntheseverfahren gemäß der Erfindung in die Zeolith-N-A-Struktur eingebaut ist, kann es durch die üblichen Ionenaustauschmethoden nicht daraus entfernt werden. Beispielsweise bewirkte bei Anwendung des vorstehend beschriebenen Ionenaustauschverfahrens eine Behandlung mit Calciumchlorid- und Natriumchloridlösungen keinerlei Austausch des in die Struktur von Zeolith N-A eingebauten  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions gegen Calcium bzw. Natrium. Wenn jedoch  $\text{Na}^+$ - und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ionen in dem Reaktionsteilnehmergemisch enthalten sind und anschließend in die synthetisierten N-A-Kristalle eingebaut werden, können die in der Kristallstruktur von Zeolith N-A vorhandenen  $\text{Na}^+$ -Ionen später gegen andere Metallkationen, insbesondere K, Li, Ca, Ba, Si usw., ausgetauscht werden. Beispielsweise wurde Tetramethylammoniumzeolith N-A mit einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt von 4,4 Gewichtsprozent hergestellt. Dieser Zeolith N-A wurde dann dem Ionenaustausch mit einer Calciumchloridlösung unterworfen. Die Analyse des Produkts ergab, daß das gesamte, ursprünglich in Zeolith N-A vorhandene

Natrium gegen Calcium ausgetauscht, jedoch der Tetramethylammoniumgehalt des Zeoliths unverändert geblieben war. Es ist also möglich, einen Zeolith herzustellen, der in seiner Struktur sowohl austauschbare als auch nicht austauschbare Kationen und eine vorher festgelegte Menge an austauschbaren Kationenplätzen enthält.

Hat man einen Zeolith mit einer vorbestimmten Menge austauschbarer Kationen zur Verfügung, so ist es möglich, ein bestimmtes Kation in geregelter Menge in einen gewünschten Produktstrom einzuführen.

### Beispiel 1

#### Herstellung von Zeolith N-A

Eine Lösung von Tetramethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 10,0 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 29,0 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 180 g Wasser enthielt, gelöst wurden. Zur Lösung wurden dann 63,8 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid enthielt. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende in Molverhältnissen der Oxyde ausgedrückte Zusammensetzung:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 8 Tage bei 100°C in einem verschlossenen Behälter aus korrosionsbeständigem Stahl gehalten wurde. Das sich bildende kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Washwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab das nachstehend genannte Beugungsbild, wobei die Intensitätsangaben folgende Bedeutungen haben: SH = sehr hoch, H = hoch, MH = mittelhoch, M = mittel, MS = mittelschwach, S = schwach. Durch dieses Beugungsbild wird das Produkt als Zeolith N-A identifiziert.

$d$ , Å	Relative Intensität
12,1 ± 0,03	H
8,60 ± 0,03	H
7,02 ± 0,02	S
6,08 ± 0,01	SS
5,44 ± 0,01	S
4,97 ± 0,01	S
4,30 ± 0,01	MS
4,05 ± 0,01	SH
3,833 ± 0,004	MS
3,659 ± 0,004	SH
3,365 ± 0,004	MH
3,243 ± 0,004	H
2,941 ± 0,004	H
2,856 ± 0,004	M
2,712 ± 0,004	MS
2,646 ± 0,004	MS
2,585 ± 0,004	MH
2,479 ± 0,004	S
2,429 ± 0,004	S
2,215 ± 0,004	MS
2,144 ± 0,004	M
2,024 ± 0,004	M

$$a_0 = 12,13 \text{ Å}$$

## Beispiel 2

## Herstellung von Zeolith N-A

Eine Lösung von Tetramethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 1,6 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 12,5 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 14,8 g Wasser enthält, gelöst wurden. Zur Lösung wurden dann 20,0 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Kieselsäure enthält. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende in Molverhältnissen der Oxyde ausgedrückte Zusammensetzung:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 2,9 Tage in einem verschlossenen Gefäß aus weichem Glas bei einer Temperatur von 100°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab ein für Zeolith N-A charakteristisches Beugungsbild gemäß Tabelle A mit einem Wert von 12,12 Å für die Konstante  $a_0$  der kubischen Elementarzelle. Die chemische Analyse ergab, daß die Zusammensetzung des Produkts, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde, folgender Formel entspricht:



Wie bereits erwähnt, stammte das  $\text{Na}_2\text{O}$  im Produkt aus dem als Reaktionsteilnehmer verwendeten kolloiden Kieselsäuresol und aus dem weichen Glas des Reaktionsgefäßes.

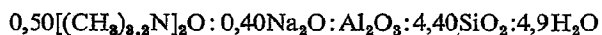
## Beispiel 3

## Herstellung von Zeolith N-A

Eine Lösung von Tetramethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 16,9 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung von 108,0 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 157 g Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde dann zu 200 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Kieselsäure enthält. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 5 Tage in einem verschlossenen Gefäß aus weichem Glas bei einer Temperatur von 100°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab ein für Zeolith N-A charakteristisches Beugungsbild gemäß Tabelle A (Beugungswerte für N-A). Die chemische Analyse ergab für das Produkt folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Auch hier stammte das  $\text{Na}_2\text{O}$  im Produkt aus dem als Reaktionsteilnehmer verwendeten kolloiden Kiesel-

säuresol und aus dem weichen Glas des Reaktionsgefäßes.

Tabelle A

Röntgenstrahlenbeugungswerte  
für Tetramethylammoniumzeolith N-A

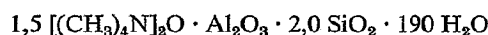
h k l	d, Å	I/I <sub>max</sub> · 100
100	12,08 ± 0,02	100
110	8,55 ± 0,02	60
111	6,99 ± 0,01	45
200	6,06 ± 0,01	5
210	5,42 ± 0,01	8
211	4,95 ± 0,01	6
220	4,29 ± 0,01	11
221, 300	4,039 ± 0,004	59
310	3,834 ± 0,004	7
311	3,655 ± 0,003	68
320	3,360 ± 0,003	24
321	3,238 ± 0,002	36
322, 410	2,939 ± 0,002	36
330, 411	2,856 ± 0,002	11
420	2,710 ± 0,002	5
421	2,644 ± 0,002	5
332	2,583 ± 0,002	15
422	2,474 ± 0,002	5
430, 500	2,423 ± 0,002	3
431, 510	2,375 ± 0,002	1
511, 333	2,333 ± 0,002	2
520, 432	2,250 ± 0,002	1
521	2,211 ± 0,002	4
440	2,141 ± 0,002	6
441, 522	2,111 ± 0,001	1
530, 433	2,078 ± 0,001	2
531	2,049 ± 0,001	1
442, 600	2,019 ± 0,001	8
610	1,992 ± 0,001	1
611, 532	1,966 ± 0,001	1
621, 540, 443	1,892 ± 0,001	5
541	1,870 ± 0,001	5
622	1,827 ± 0,001	1
630, 542	1,808 ± 0,001	1
700, 632	1,731 ± 0,001	1
710, 550, 543	1,714 ± 0,001	9
711, 551	1,696 ± 0,001	1
720, 641	1,665 ± 0,001	6
721, 633, 552	1,649 ± 0,001	1
722, 544	1,605 ± 0,001	4
731, 553	1,578 ± 0,001	7
650, 643	1,551 ± 0,001	4

$$a_0 = 12,12 \pm 0,02 \text{ Å}$$

## Beispiel 4

## Herstellung von Zeolith N-X

Eine Lösung von Tetramethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 2,33 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 6,75 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 30,5 g Wasser enthält, gelöst wurden. Die Lösung wurde zu 5,0 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Kieselsäure enthält. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 8 Tage in einem Gefäß aus korrosionsbeständigem Stahl bei einer Temperatur von 100°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab ein für Zeolith N-X charakteristisches Beugungsbild gemäß Tabelle B, in der die Buchstaben für die Bezeichnung der Intensität die bereits genannten Bedeutungen haben.

Tabelle B  
Röntgenstrahlenbeugungswerte  
für Tetramethylammoniumzeolith N-X

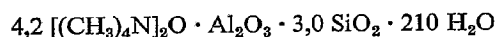
h k l	d, Å	Relative Intensität
111	14,47 — 14,37	SH
220	8,85 — 8,80	M
311	7,54 — 7,50	M
331	5,73 — 5,71	H
333, 511	4,81 — 4,79	M
440	4,41 — 4,46	M
531	4,22 — 4,29	S
620	3,95 — 3,93	S
533	3,80 — 3,79	H
631	3,68 — 3,66	M
642	3,34 — 3,33	H
733	3,05 — 3,04	M
822, 660	2,94 — 2,93	M
751, 555	2,89 — 2,87	H
840	2,79 — 2,78	M
911, 753	2,74 — 2,73	S
664	2,66 — 2,65	M
844	2,55 — 2,54	SS
10, 0, 0; 860	2,50 — 2,49	SS
10, 2, 0; 862	2,45 — 2,44	SS
10, 2, 2; 666	2,40 — 2,39	M
10, 4, 0; 864	2,32 — 2,29	SS
880	2,21 — 2,20	S
3, 1; 971; 955	2,19 — 2,18	SS
11, 3, 3; 973	2,12 — 2,11	S
12, 0, 0; 884	2,08 — 2,07	SS
11, 5, 1; 777	2,06 — 2,05	SS
10, 8, 2	1,93 — 1,91	SS
13, 1, 1; 11, 7, 1; 11, 5, 5; 993	1,92 — 1,91	SS
13, 3, 1; 11, 7, 3; 977	1,87 — 1,86	SS
13, 3, 3; 995	1,83 — 1,82	SS
888	1,81 — 1,80	SS
13, 5, 1; 11, 7, 5	1,79 — 1,78	SS
14, 2, 0; 10, 10, 0; 10, 8, 6	1,77 — 1,76	S
13, 5, 4; 11, 8, 5	1,72 — 1,71	S

### Beispiel 5

#### Herstellung von Zeolith N-X

Eine Lösung von Tetramethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 1,3 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 12,7 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 20,5 g Wasser enthielt, gelöst wurde. Die Lösung wurde dann zu 5,0 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols

gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Kieselsäure enthielt. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 4,5 Tage in einem verschlossenen Gefäß aus weichem Glas bei einer Temperatur von 100°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab die in Tabelle C genannten Beugungswerte bei einem Wert der Konstante  $a_0$  der kubischen Elementarzelle von 24,92 Å. Dieses Beugungsbild ist charakteristisch für Zeolith N-X, wie er in Tabelle B gekennzeichnet ist.

Tabelle C  
Röntgenstrahlenbeugungswerte  
für Tetramethylammoniumzeolith N-X

h k l	d, Å	I/I <sub>max</sub> · 100
111	14,42 ± 0,02	100
220	8,80 ± 0,02	25
311	7,51 ± 0,02	20
331	5,72 ± 0,01	19
333, 511	4,80 ± 0,01	13
440	4,41 ± 0,01	8
531	4,22 ± 0,01	7
620	3,941 ± 0,004	11
533	3,800 ± 0,003	32
631	3,679 ± 0,003	30
642	3,331 ± 0,003	31
733	3,045 ± 0,002	9
822, 660	2,937 ± 0,002	12
751, 555	2,877 ± 0,002	31
840	2,784 ± 0,002	12
911, 753	2,731 ± 0,002	6
664	2,658 ± 0,002	14
844	2,543 ± 0,002	3
10, 0, 0; 860	2,492 ± 0,002	4
10, 2, 0; 862	2,442 ± 0,002	1
10, 2, 2; 666	2,398 ± 0,002	8
10, 4, 0; 864	2,315 ± 0,002	1
880	2,202 ± 0,001	4
11, 3, 1; 971; 955	2,176 ± 0,001	3
11, 3, 3; 973	2,115 ± 0,001	2
12, 0, 0; 884	2,076 ± 0,001	1
11, 5, 1; 777	2,056 ± 0,001	2
10, 8, 2	1,922 ± 0,001	2
13, 1, 1; 11, 7, 1; 11, 5, 5; 993	1,906 ± 0,001	3
13, 3, 1; 11, 7, 3; 977	1,863 ± 0,001	1
13, 3, 3; 995	1,822 ± 0,001	1
888	1,799 ± 0,001	1
13, 5, 1; 11, 7, 5	1,784 ± 0,001	1
14, 2, 0; 10, 10, 0; 10, 8, 6	1,762 ± 0,001	3
13, 5, 4; 11, 8, 5	1,713 ± 0,001	4

$$a_0 = 24,92 \text{ Å}$$

## Beispiel 6

## Herstellung von Zeolith N-Y

Eine Lösung von Tetramethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 1,15 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 6,75 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 30,5 g Wasser enthielt, gelöst wurden. Die Lösung wurde dann zu 5,0 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Kieselsäure enthielt. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 8 Tage in einem verschlossenen Gefäß aus weichem Glas bei einer Temperatur von 100°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab die in Tabelle E genannten Beugungswerte bei einem Wert der Konstante  $a_0$  der kubischen Elementarzelle von 24,81 Å. Diese Beugungswerte sind charakteristisch für den in Tabelle D gekennzeichneten Zeolith N-Y, in der die Buchstaben für die Kennzeichnung der Intensität die bereits genannte Bedeutung haben.

Tabelle D

Röntgenstrahlenbeugungswerte für Tetramethylammoniumzeolith N-Y

h k l	d, Å	Relative Intensität
111	14,37 — 14,15	SH
220	8,80 — 8,67	M
311	7,50 — 7,39	M
331	5,71 — 5,62	H
333, 511	4,79 — 4,72	M
440	4,46 — 4,33	M
531	4,29 — 4,16	S
600, 442	4,13 — 4,09	S
620	3,93 — 3,88	S
533	3,79 — 3,74	H
631	3,66 — 3,62	M
711, 551	3,48 — 3,43	SS
642	3,33 — 3,28	H
733	3,04 — 3,00	M
822, 660	2,93 — 2,89	M
751, 555	2,87 — 2,83	H
840	2,78 — 2,74	M
911, 753	2,73 — 2,69	S
664	2,65 — 2,61	M
844	2,54 — 2,50	SS
10, 0, 0; 860	2,49 — 2,45	SS
10, 2, 0; 862	2,44 — 2,40	SS
10, 2, 2; 666	2,39 — 2,36	M
10, 4, 0; 864	2,29 — 2,25	SS
11, 1, 1; 775	2,24 — 2,21	SS
880	2,20 — 2,17	S
11, 3, 1; 971; 955	2,18 — 2,14	SS
11, 3, 3; 973	2,11 — 2,08	S
12, 0, 0; 884	2,07 — 2,04	SS

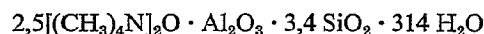
Tabelle D (Fortsetzung)

h k l	d, Å	Relative Intensität
11, 5, 2; 10, 7, 1; 10, 5, 5	2,03 — 2,00	SS
10, 8, 2	1,92 — 1,89	SS
13, 1, 1; 11, 7, 1; 11, 5, 5; 993		
13, 3, 1; 11, 7, 3; 977	1,86 — 1,83	SS
13, 3, 3; 995	1,82 — 1,79	SS
888		
13, 5, 1; 11, 7, 5	1,78 — 1,76	SS
14, 2, 0; 10, 10, 0; 10, 8, 6	1,76 — 1,73	S
13, 5, 4; 11, 8, 5	1,71 — 1,69	S

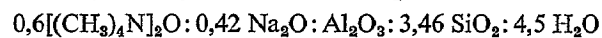
## Beispiel 7

## Herstellung von Zeolith N-Y

Eine Lösung von Tetramethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 4,76 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 27,0 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 122 g Wasser enthielt, gelöst wurden. Die Lösung wurde dann zu 20,0 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 59,2 Gewichtsprozent Kieselsäure enthielt. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 13 Tage in einem Reaktionsgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl bei einer Temperatur von 100°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab die in Tabelle E aufgeführten Beugungswerte bei einer Konstante  $a_0$  der Elementarzelle von 24,81 Å. Dieses Bild ist charakteristisch für Zeolith N-Y, wie er in Tabelle D gekennzeichnet ist. Die chemische Analyse des Produkts ergab eine Zusammensetzung, die, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde, folgender Formel entsprach:



Wie bereits erwähnt, stammte das  $\text{Na}_2\text{O}$  im Produkt aus dem als Reaktionsteilnehmer verwendeten kolloiden Kieselsäuresol.

Tabelle E

Röntgenstrahlenbeugungswerte für Tetramethylammonium-Zeolith N-Y

h k l	d, Å	I/I <sub>max</sub> · 100
111	14,28 ± 0,02	100
220	8,77 ± 0,02	18
311	7,48 ± 0,02	17
331	5,69 ± 0,01	11
333, 511	4,78 ± 0,01	10
440	4,39 ± 0,01	7
531	4,20 ± 0,01	4
600, 442	4,135 ± 0,004	1



Tabelle E (Fortsetzung)

h k l	d, Å	I/I <sub>max</sub> · 100
620	3,924 ± 0,004	7
533	3,786 ± 0,003	20
631	3,661 ± 0,003	9
711, 551	3,474 ± 0,003	1
642	3,316 ± 0,002	17
733	3,032 ± 0,002	6
822, 660	2,923 ± 0,002	8
751, 555	2,866 ± 0,002	17
840	2,775 ± 0,002	6
911, 753	2,721 ± 0,002	2
664	2,646 ± 0,002	7
844	2,533 ± 0,002	2
10, 0, 0; 860	2,478 ± 0,002	1
10, 2, 0; 862	2,430 ± 0,002	1
10, 2, 2; 666	2,388 ± 0,002	4
10, 4, 0; 864	2,304 ± 0,002	1
11, 1, 1; 775	2,238 ± 0,001	1
880	2,193 ± 0,001	2
11, 3, 1; 971; 955	2,167 ± 0,001	2
11, 3, 3; 973	2,104 ± 0,001	1
12, 0, 0; 884	2,064 ± 0,001	1
11, 5, 2; 10, 7, 1; 10, 5, 5	2,023 ± 0,001	1
10, 8, 2	1,915 ± 0,001	2
13, 1, 1; 11, 7, 1; 11, 5, 5; 992	1,897 ± 0,001	1
13, 3, 1; 11, 7, 3; 977	1,853 ± 0,001	1
13, 3, 3; 995	1,814 ± 0,001	1
888	1,791 ± 0,001	1
13, 5, 1; 11, 7, 5	1,777 ± 0,001	1
14, 2, 0; 10, 10, 0; 10, 8, 6	1,754 ± 0,001	2
13, 5, 4; 11, 8, 5	1,707 ± 0,001	2

$$a_0 = 24,81 \text{ Å}$$

## Beispiel 8

## Herstellung von Zeolith N-B

Eine Lösung von Trimethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 10,0 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 14,8 g  $(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$  in 180 g Wasser enthält, gelöst wurden. Die Lösung wurde dann zu 63,8 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Kieselsäure enthält. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation des gewünschten Zeoliths wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 3 Tage in einem geschlossenen Reaktionsgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl bei einer Temperatur von 300°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Washwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab ein Beugungsbild, das charakteristisch für den in Tabelle F gekennzeichneten Zeolith N-B ist, bei einer Konstante  $a_0$  der kubischen Elementarzelle von 10,02 Å.

Tabelle F

## Röntgenstrahlenbeugungswerte für Zeolith N-B

h k l	d, Å	Relative Intensität
110	7,09 ± 0,02	SH
200	5,00 ± 0,01	MH
112	4,09 ± 0,01	SH
220	3,54 ± 0,01	S
221	3,34 ± 0,01	SS
310	3,17 ± 0,01	SH
321	2,677 ± 0,002	H
400	2,511 ± 0,002	S
204	2,238 ± 0,002	SS
	2,136 ± 0,002	S
	2,047 ± 0,001	SS
	1,962 ± 0,001	M
	1,829 ± 0,001	SS
	1,772 ± 0,001	MS
	1,717 ± 0,001	M
	1,669 ± 0,001	MS
	1,624 ± 0,001	S
	1,479 ± 0,001	MS
	1,390 ± 0,001	S
	1,363 ± 0,001	MS
	1,313 ± 0,001	SS
	1,271 ± 0,001	MS

$$a_0 = 10,02 \text{ Å}$$

## Beispiel 9

## Herstellung von Zeolith N-B mit Dimethylammoniumhydroxyd

Eine Lösung von Dimethylammoniumaluminat wurde hergestellt, indem 10,0 g frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in einer Lösung, die 12,1 g  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{OH}$  in 180 g Wasser enthält, gelöst wurden. Die Lösung wurde dann zu 31,9 g eines wäßrigen kolloiden Kieselsäuresols gegeben, das 29,5 Gewichtsprozent Kieselsäure enthält. Das erhaltene Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxyde:



Es wurde gerührt, bis es homogen war. Die Kristallisation zum gewünschten Zeolith wurde durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch etwa 6 Tage in einem Reaktionsgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl bei einer Temperatur von 200°C gehalten wurde. Das gebildete kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Washwasser einen pH-Wert von etwa 9 bis 11 hatte, und getrocknet. Die Röntgenanalyse des Produkts ergab die in Tabelle F aufgeführten, für Zeolith N-B charakteristischen Beugungswerte bei einer Konstante  $a_0$  der kubischen Elementarzelle von 10,02 Å. Die chemische Analyse ergab 3,97 Gewichtsprozent N, 5,32 Gewichtsprozent C und 2,84 Gewichtsprozent H entsprechend einem Molverhältnis von Methyl zu Stickstoff im Produkt von 1,56.

Die Zeolithe gemäß der Erfindung eignen sich für die verschiedensten Anwendungszwecke, z. B. zur Trennung eines bestimmten gasförmigen oder flüssigen Stoffs von einem Vielstoffgemisch durch bevorzugte Adsorption oder durch Adsorption nach der Molekülgröße eines bestimmten Stoffs. Um als Adsorbentien

brauchbar zu sein, müssen die erfindungsgemäßen Zeolithe durch wenigstens teilweise Entwässerung aktiviert werden. Diese Aktivierung kann vorgenommen werden, indem beispielsweise der Zeolith bei Normaldruck oder vermindertem Druck auf Temperaturen von etwa 90°C erhitzt oder bei Raumtemperatur unter Vakuum gehalten wird. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Adsorbentien, wie Aktivkohle und Silikagel, deren selektives Adsorptionsvermögen in erster Linie vom Siedepunkt oder der kritischen Temperatur des Adsorbats abhängt, zeigen die aktivierten Zeolithe gemäß der Erfindung Selektivität auf Grund der Größe, Form, des Grades der Nichtsättigung, der Polarität und Polarisierbarkeit des Adsorbatmoleküls.

Es ist zu bemerken, daß die abweisenden Eigenschaften dieser Zeolithe ebenso wichtig sind wie die Adsorptionseigenschaften. Die Zwischenraumkanäle dieser Zeolithe sind so beschaffen, daß an ihren engsten Stellen Moleküle, deren kritische Abmessungen größer sind als der Porendurchmesser des Zeoliths, nicht ohne weiteres in die Kanäle eintreten können. Der hier gebrauchte Ausdruck »kritische Abmessung« kann definiert werden als die größte Ausdehnung des kleinsten projizierten Querschnitts des Adsorbatmoleküls. Der Ausdruck kann auch definiert werden als Durchmesser des kleinsten Zylinders, der ein unter Verwendung der besten verfügbaren Werte von Bindungsabständen, Bindungswinkeln und van der Waalsschen Radii angefertigtes Modell des Adsorbatmoleküls aufnehmen kann. Moleküle, deren kritische Abmessungen größer sind als der Porendurchmesser eines bestimmten Zeoliths, werden also durch diesen Zeolith abgewiesen, während solche mit kleineren kritischen Abmessungen adsorbiert werden.

Eine weitere Eigenschaft dieser Zeolithe, die ihren Wert erhöht, ist die Fähigkeit, verhältnismäßig große Adsorbatmengen entweder bei sehr niedrigen Adsorbatdrücken oder bei sehr niedrigen Adsorbatkonzentrationen zu adsorbieren. Die neuen Zeolithe können daher als selektive Adsorbentien in zahlreichen Gas- oder Flüssigkeitstrennverfahren gebraucht werden, bei denen Adsorbentien gewöhnlich nicht verwendet werden. Die Verwendung dieser Zeolithe ermöglicht ferner wirksameren und wirtschaftlicheren Betrieb zahlreicher anderer Verfahren, bei denen jetzt andere Adsorbentien zum Einsatz kommen. Die Zeolithe können beispielsweise zur Entfernung von adsorbierbaren Verunreinigungen aus Gas- und Flüssigkeitsgemischen oder zur Gewinnung von in geringfügigen Mengen vorhandenen Komponenten solcher Gemische verwendet werden.

Proben von Tetramethylammoniumzeolithen N-A und N-Y, die durch Dehydratation bei einer Temperatur von etwa 90°C unter Vakuum aktiviert worden waren, wurden zur Ermittlung ihrer Adsorptionseigenschaften geprüft. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle G aufgeführt. Die Adsorptionseigenschaften der Zeolithproben wurden in einem Adsorptionssystem nach Mc Bain — Baker gemessen. Die Proben wurden in leichte Glasgefäße gefüllt, die an Quarzfedern aufgehängt waren. Sie wurden in situ aktiviert, worauf das Gas bzw. die Dämpfe, mit denen der Versuch durchgeführt wurde, dem System zugeführt wurden. Die Gewichtszunahme des Adsorbens wurde durch die mit einem Kathetometer abgelesenen Dehnungen der Federn gemessen. In Tabelle G ist der für jede Adsorption angegebene Druck der Druck des Adsorbats. Unter »adsorbierte Menge in Gewichts-

prozent« ist die prozentuale Gewichtszunahme des aktivierten Adsorbens zu verstehen.

Aus den Werten in Tabelle G ist beispielsweise ersichtlich, daß Moleküle, wie  $O_2$ , deren kritische Abmessung kleiner ist als etwa 3 Å, von Zeolith N-A praktisch abgewiesen werden, während Moleküle, wie Wasser und Kohlendioxyd, die polarer sind und ebenfalls kritische Abmessungen von weniger als etwa 3 Å haben, weitgehend adsorbiert werden. Zeolith N-Y hat beispielsweise einen wesentlich größeren Porendurchmesser als Zeolith N-A.

Tabelle G

Adsorbat	Temperatur °C	Druck mm Hg	Adsorbierte Menge Gewichtsprozent
Zeolith N-A			
H <sub>2</sub> O	25	2	14,0
H <sub>2</sub> O	25	4	14,8
H <sub>2</sub> O	25	10	16,3
H <sub>2</sub> O	25	18	17,9
H <sub>2</sub> O	25	20	18,9
CO <sub>2</sub>	25	100	8,8
CO <sub>2</sub>	25	250	10,4
CO <sub>2</sub>	25	700	12,2
O <sub>2</sub>	—183	100	1,5
O <sub>2</sub>	—183	700	2,8
Zeolith N-Y			
H <sub>2</sub> O	25	20	18,7
N <sub>2</sub>	—196	25	13,0
N <sub>2</sub>	—196	100	14,2
N <sub>2</sub>	—196	500	15,3
N <sub>2</sub>	—196	700	15,6

Der erfindungsgemäße Zeolith N-A unterscheidet sich weiter vom Zeolith Na<sub>2</sub>A in der bei der Synthese anfallenden Form in den Adsorptionseigenschaften, da Zeolith N-A eine Porengröße von etwa 3 Å und Zeolith Na<sub>2</sub>A eine solche von etwa 4 Å hat. Der Unterschied in der Porengröße ermöglicht es somit, unter Verwendung von Zeolith N-A Trennungen von Gemischen von Molekülen nach der Größe der Moleküle durchzuführen, die mit Zeolith Na<sub>2</sub>A nicht möglich sind. Beispielsweise können Moleküle mit kritischen Abmessungen von etwa 3,9 Å, wie Methan, aus einem Gemisch von Methan und Molekülen mit kritischen Abmessungen unter etwa 3 Å, wie CO<sub>2</sub> und Wasser, abgetrennt werden. Die hier beschriebenen stickstoffhaltigen Zeolithe können nach der Aktivierung auch als Trockenmittel verwendet werden. Beispielsweise können Feuchtigkeit enthaltende gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe wirksam getrocknet werden, indem sie mit aktivierten stickstoffhaltigen Zeolithen gemäß der Erfindung zusammengeführt werden.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen stickstoffhaltigen kristallinen Zeolithen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wäßriges Gemisch aus löslichen alkylsubstituierten oder teilsubstituierten Derivaten von Ammoniumhydroxyd, Silicationen, Aluminationen, Alkali-

ionen und Wasser herstellt, dessen Zusammensetzung innerhalb des folgenden Bereichs liegt:

$$\begin{aligned} \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= a \\ \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= b \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= c \end{aligned} \quad 5$$

wobei R Ammonium oder ein teilweise oder ganz alkylsubstituiertes Derivat des Ammoniums und  $a$ ,  $b$  und  $c$  die für den jeweiligen Zeolithtyp bestimmenden Kenngrößen bedeuten, dieses Gemisch auf eine Temperatur im Bereich von 25 bis 300°C unter dem Eigendruck erhitzt, bis die gewünschten Zeolithkristalle sich gebildet haben, die anschließend abfiltriert und gewaschen werden, bis das ablaufende Waschwasser im Gleichgewicht mit den Kristallen einen pH-Wert von 9 bis 11 hat. 10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Tetramethylammonium-Zeolith N-A

$$\begin{aligned} \text{R} &= \text{Tetramethylammonium} \\ a &= 1,5 \text{ bis } 3,5 \\ b &= \text{über } 4 \text{ bis } 10 \\ c &= 170 \text{ bis } 460 \end{aligned} \quad 20$$

ist. 25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

$$\begin{aligned} a &= 3,0 \text{ bis } 3,5 \\ b &= 10 \\ c &= 200 \end{aligned} \quad 30$$

ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Tetramethylammonium-Zeolith N-X

$$\begin{aligned} \text{R} &= \text{Tetramethylammonium} \\ a &= 1,5 \text{ bis } 4,2 \\ b &= 2 \text{ bis } 3 \\ c &= 120 \text{ bis } 300 \end{aligned} \quad 35$$

ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

$$\begin{aligned} a &= 4 \\ b &= 3 \\ c &= 200 \end{aligned} \quad 40$$

ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Tetramethylammonium-Zeolith N-Y

$$\begin{aligned} \text{R} &= \text{Tetramethylammonium} \\ a &= 1,5 \text{ bis } 2,5 \\ b &= \text{über } 3 \text{ bis weniger als } 4 \\ c &= 120 \text{ bis } 330 \end{aligned}$$

ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß

$$\begin{aligned} a &= \text{etwa } 2,5 \\ b &= \text{etwa } 3,5 \\ c &= \text{etwa } 300 \end{aligned}$$

ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Gemisch unter dem Eigendruck auf eine Temperatur von 50 bis 150°C erhitzt wird, bis sich der kristalline Zeolith gebildet hat.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Trimethylammonium-Zeolith N-B

$$\begin{aligned} \text{R} &= \text{Trimethylammonium} \\ a &= 1,5 \\ b &= 6 \\ c &= 120 \text{ bis } 460 \end{aligned}$$

ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Dimethylammonium-Zeolith N-B

$$\begin{aligned} \text{R} &= \text{Dimethylammonium} \\ a &= 1,5 \\ b &= 2 \text{ bis } 6 \\ c &= 120 \text{ bis } 460 \end{aligned}$$

ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Gemisch unter dem Eigendruck auf eine Temperatur von 200 bis 300°C erhitzt wird, bis sich der kristalline Zeolith gebildet hat.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Gemische verwendet werden, die 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$  enthalten. 45